

---

**BULLETIN INTERNATIONAL**  
**DE L'ACADEMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.**

**Novembre 1899.**

**ST. TOŁŁOCZKO. Chlorek antymonawy w zastosowaniu do kryoskopii. (*Antimontrichlorid in der Kryoskopie*).**

---

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000299701



1132046

45. — ST. TOŁŁOCZKO. Chlorek antymonawy w zastosowaniu do kryoskopii.  
(*Antimontrichlorid in der Kryoskopie*).

Die Gedanken, welche Brühl in seiner Abhandlung: „Ursachen der dissociierenden Kraft der Lösungsmittel (Zeitschr. f. physik. Chem., 27, 319, — 1898) am Ende vorigen Jahres entwickelt hat, haben mich veranlasst, die im Folgenden beschriebenen Versuche anzustellen. Nach dieser zwar sehr lockenden, aber nicht ganz entschieden begründeten Hypothese, sollte man unter Anderem erwarten, dass Verbindungen wie  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  u. dgl., als Lösungsmittel, die Fähigkeit besitzen, elektrolytische Lösungen zu bilden, dagegen aber die Verbindung  $\text{SnCl}_4$ , welche einer Dissociationskraft entbehren sollte, nicht. Ich unternahm diese Fälle experimentel zu prüfen und fing die Untersuchungen mit Antimonchlorür an. Im Laufe meiner Arbeit, die ich noch im December vergangenen Jahres begonnen habe, erschienen einige Abhandlungen<sup>1)</sup>, die dasselbe

<sup>1)</sup> Louis Kahlenberg & Azariah Lincoln: Das Dissociationsvermögen von Lösungsmitteln. Ref. C. B. 1899. I. 811.

E. C. Franklin & Kraus: Bestimmungen der Molecularsiedepunkterhöhungen in fl. Ammoniak. Ref. C. B. 1899. I. 331.

Thema zum Gegenstand hatten, und welche ebenso positive, wie auch negative Resultate für die Giltigkeit der erwähnten Hypothese zu bringen schienen. Da ich schon seit einigen Monaten verhindert bin meine Versuche weiter zu führen und keine Aussicht habe, dieselben binnen Kurzem wieder fortsetzen zu können, erlaube ich mir in dieser Mittheilung die schon erhaltenen Resultate zur Öffentlichkeit zu bringen.

Die unten beschriebenen Versuche beziehen sich lediglich auf das kryoskopische Verhalten des Antimonchlorürs. Sein Dissociationsvermögen als Lösungsmittel sollte in den anormalen Grössen der molekularen Depression für binäre Verbindungen zum Vorschein kommen. Ich began daher meine Arbeit mit Versuchen, in wie weit das geschmolzene Antimonchlorür als Lösungsmittel für verschiedene anorganische und organische Verbindungen dienen kann. Es ergab sich, dass von den anorganischen Substanzen die meisten Salze bei einer oberflächlichen Prüfung sich unlöslich zeigten, nicht aber die organischen Verbindungen, die sich in hohem Masse glatt lösten. Ich gebe unten die Zusammenstellung der untersuchten Fälle.

Von den anorganischen Verbindungen sind unlöslich: K,  $\text{NH}_4$ , Mg - Sulfate,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; K, Ag - Nitrate, KCN,  $\text{KMnO}_4$ ; ebenso Natriumacetat; dagegen lösen sich mehr oder weniger: KCl, KBr,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  (schwer) und  $\text{FeCl}_3$  sichtbar (die Lösung erscheint braun). Unter den organischen Verbindungen waren untersucht und zeigten sich löslich: Kohlenwasserstoffe: Xylol, Kumol, Aethylbenzol, Mesitylen, Di- und Triphenylmethan, Dibenzyl, Anthracen, Phenanthren, Stilben, Fluoren und andere. Ketone: Acetophenon, Benzophenon. Amine: Naphtylamin, Toluidin, Diphenylamin, Chinolin, Pyridin, Piperidin. Es zeigte sich dabei in mehreren Fällen die Entstehung farbiger Lösungen. Dieses tritt besonders chara-

keristisch bei Mesitylen auf: intensiv violette Färbung; bei Anthracen ist sie tief grün, bei Phenanthren schwach blau, bei Pyridin hellgelb u. s. w.

Der Apparat, dessen ich mich zu den Versuchen bediente, war ein gewöhnlicher Beckmann'scher Gefrierapparat mit dem üblichen in  $0.01^{\circ}$  getheilten Thermometer; — nur das Gefriergefäss war von etwas grösseren Dimensionen und der Rührer befand sich in Verbindung mit einem Verschlussröhrchen, welches conc. Schwefelsäure enthielt und zur Einführung trockener Luft in das Gefriergefäss aus einem Gasometer während des Versuches diente. Da die Umgebungstemperatur für das Einstellen des Gefrierpunktes, wie bekannt, von hohem Einflusse ist, sorgte ich dafür, dieselbe stets sehr nahe der Gefriertemperatur zu halten. Zu diesem Zwecke diente als Wärmebad ein grosses (3 Liter Inhalt) mit Wasser gefülltes cylindrisches Glasgefäss, welches mit Asbestpapier von unten und mit Filz von der Seite gut umhüllt war und dessen Temperatur mit einer Gasflamme leicht regulierbar war. Während eines jeden einzelnen Versuches wurde stets dafür gesorgt, die Umgebungstemperatur nur um ca.  $0.5^{\circ}$  unter dem jedesmaligen Gefrierpunkte zu halten. Ebenso, um den Einfluss der Ueberkaltung möglichst zu eliminieren, liess ich die letztere nie mehr als  $0.2^{\circ}$  werden, indem ich ein Kryställchen von  $\text{SbCl}_3$  in das Gefriergefäss, falls es nöthig war, hineinbrachte. Unter Beibehaltung obiger Bedingungen war jedoch die erreichbare Constanz bei jedesmaliger Einstellung des Gefrierpunktes nicht grösser als  $0.02^{\circ}$ – $0.01^{\circ}$ . Dieses reichte aber aus, wegen der Grösse der relativen Verschiebung, die nur in einem Falle bis zu  $0.31^{\circ}$  heruntersank. (Siehe Tabellen; Columne  $\Delta t$ ).

In den unten angegebenen Tabellen I und II finden sich die numerischen Resultate die mit 5 Nichtelektrolyten und mit 2 typisch binären Substanzen erhalten worden sind. Die Versuche mit den Nichtelektrolyten wurden zum Feststellen der Moleculardepression aufgestellt. Daher wählte ich nur Kohlenwasserstoffe und Ketone, denen, wie bekannt, in meisten Lö-

sungen ein normales Moleculargewicht zukommt. Das benutzte Antimonchlorür rührte von der Kahlbaum'schen Fabrik her, und war vor den Versuchen so lange fractioniert, bis es eine constante Ubergangstemperatur (222—223<sup>o</sup>) zeigte. Ebenso waren alle zu den Versuchen angewandten Präparate frisch überdestilliert.

In der Tabelle I bedeuten, wie üblich:  $g$  — Gewicht des Lösungsmittels  $\text{SbCl}_3$ ,  $m$  — Gewicht der gelösten Substanz,  $c$  — ihre Concentration in 100 g Lösungsmittel,  $t$  — die an dem Thermometer abgelesene Zahl,  $\Delta t$  — entsprechende Depression,  $E$  — moleculare Erniedrigung, nach der Formel  $E = \frac{\Delta t \cdot M \cdot g}{m \cdot 100}$  berechnet, endlich  $M$  — das berechnete Moleculargewicht, unter Annahme von  $E = 184$ , wie es sich aus den Versuchen durchschnittlich ergibt.

TABELLE I.

## Xylol.

$t_0 = 4.56$		$M = 106$		$g = 29.32 \text{ gr.}$	
$m$	$c$	$t$	$\Delta t$	$E$	$M$
0.1249	0.42	3.83	0.73 <sup>o</sup> C.	181	107
0.2017	0.69	3.32	1.24	191	102
0.2727	0.93	2.88	1.68	191.5	102
Mittelwerth				188	104

## Anthracen.

$t_0 = 5.32$		$M = 178$		$g = 35.12 \text{ gr.}$	
$m$	$c$	$t$	$\Delta t$	$E$	$M$
0.1003	0.30	5.01	0.31 <sup>o</sup> C.	193	170
0.1930	0.60	4.70	0.62	200	163
0.3156	0.96	4.38	0.94	181	176
0.4663	1.5	3.98	1.34	180	182
1.0064	3.0	2.45	2.87	178	184
1.4107	4.2	1.41	3.91	173	189
Mittelwerth				184	177

## Diphenylmethan.

$t_0 = 5.89$		$M = 168$		$g = 20.6 \text{ gr.}$	
0.0879	0.35	5.44	0.45° C.	193	159
0.2726	1.08	4.60	1.29	181	171
0.6391	2.56	2.93	2.96	176	176
1.0397	4.16	0.73	5.16	189(?)	164
Mittelwerth				182	167

## Acetophenon.

$t_0 = 5.76$		$M = 120$		$g = 20.6$	
0.0835	0.41	5.15	0.61° C.	179	123
0.1591	0.80	4.54	1.22	189	116
0.7307	3.65	0.15	5.61	189.6	116
Mittelwerth				186	118

## Benzophenon.

$t_0 = 5.24$		$M = 182$		$g = 27.2$	
0.1950	0.60	4.55	0.69° C.	176	191
0.4897	1.50	3.44	1.80	183	185
0.7310	2.20	2.45	2.79	189	176
Mittelwerth				183	184

Aus den in dieser Tabelle I. angegebenen Zahlen sehen wir erstens, dass allen untersuchten Stoffen die einfache, normale Moleculargrösse im gelösten Zustande zukommt; zweitens, dass die moleculare Depression für  $\text{SbCl}_3$  die Zahl 184 beträgt. Das ist die grösste der bis jetzt bekannten analogen Zahlen (das nächsthöchste Aethylendibromid hat  $E = 118$ ) und übertrifft diejenige des Wassers rund 10 mal. Es wäre sehr erwünscht, diese Grösse mit dem Werthe zu vergleichen, der sich aus der van't Hoff'schen Formel  $E = 0.0198 \frac{T_0^2}{\omega}$

berechnen lässt. Leider ist die betreffende Schmelzwärme  $\omega$  meines Wissens noch nicht bekannt. Man kann voraussagen, dass sie relativ sehr klein sein wird, nach der obigen Formel berechnet, etwa 12.9 cal., unter Zugrundelegung von  $E = 184$ .

## T A B E L L E II.

## KCl.

$t_0 = 5.18$		$M = 74.6$		$g = 27.72 \text{ gr.}$		
$m$	$c$	$t$	$\Delta t$	$E$	$\Delta t_0$	$\gamma$
0.0581	0.24	4.52	0.66° C.	235	0.52	0.27
0.1477	0.45	3.59	1.59	222	1.30	0.21
0.3276	0.99	1.89	3.29	208	2.91	0.13
0.5656	1.68	0.19	4.99	182	—	—

## KBr.

$t_0 = 5.71$		$M = 119$		$g = 27.15$		
0.0574	0.2	5.15	0.56° C.	314	0.33	0.69
0.1570	0.6	4.26	1.45	299	0.89	0.63
0.2500	0.9	3.51	2.20	284	1.42	0.55
0.4378	1.6	2.38	3.33	246	2.49	0.34

Wenn wir uns jetzt zu der Besprechung der Zahlen der obenstehenden Tabelle II wenden, so können wir sofort sagen, dass man hier mit der Erscheinung der elektrolytischen Dissociation zu thun hat. Unter  $\gamma$  habe ich den Dissociationsgrad angegeben, der sich unter Annahme  $E = 184$

auf Grund der bekannten Formel:  $\gamma = \frac{\Delta t - \Delta t_0}{\Delta t_0}$  leicht be-

rechnen lässt. Es ist hier  $\Delta t_0$  — die Gefrierpunktserniedrigung, welche sich bei der Annahme ergibt, dass die gelöste Substanz gar nicht dissociirt ist. Aus der Tabelle sehen wir auch, dass im Falle von KBr die Dissociation stärker als bei KCl auftritt. Im allgemeinen also besitzt das Antimonchlorür als



Lösungsmittel eine dissociirende Kraft, die ihm wohl nach der Theorie von Brühl auch zukommen sollte. Das wäre also für letztere ein positiver Beitrag. Leider sind aber in letzter Zeit Fälle bekannt geworden, wo gerade das Gegentheil zutrifft. Ich erwähne z. B. die Versuche von Franklin und Kraus (l. c.) mit Lösungen von  $KJ$ ,  $NaNO_3$  im fl.  $NH_3$ , wo die Werthe von  $E$ , anfangs sogar kleiner, dann mit steigender Concentration zunehmen. Ebenso Kahlenberg und Lincoln fanden für Lösungen in  $PCl_3$ , dass sie elektrolytisch nicht leiten, wohl aber solche in  $AsCl_3$ . Es giebt auch noch mehrere negative Beispiele (Hans Euler l. c.). Somit kann man auf Grund bis jetzt bekannter Thatsachen von der allgemeinen Giltigkeit der Hypothese nicht sprechen.

Das oben beschriebene Verhalten von  $SbCl_3$  gegen organische Verbindungen könnte man auf Grund erhaltener Resultate sehr zweckmässig zu Moleculargewichtsbestimmungen benützen. In der That ist  $SbCl_3$  für gewisse organische Stoffe ein gutes Lösungsmittel, in welchem sie meistens ihre normale Moleculargrösse beibehalten, es besitzt weiter eine sehr grosse moleculare Depression, was wieder gestattet, die Versuche in sehr verdünnten Lösungen durchzuführen (theoretisch-ideale Bedingung), oder, wenn man kein feines, in  $0.01^\circ$  getheiltes, Thermometer zur Verfügung hat, das Letztere durch ein gewöhnliches  $0.1^\circ$  Thermometer zu ersetzen.

Die beschriebenen Versuche habe ich im II Universitätslaboratorium in Krakau ausgeführt. Es sei mir hier gestattet, Herrn Prof. Schramm für seine Liebenswürdigkeit, mit der er mir entgegenkam, und den Platz und die nöthigen Versuchsmittel zur Verfügung stellte, meinen wärmsten Dank auszusprechen.





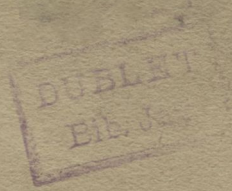


WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

II L. inw. 32046

Kdn., Czapskich 4 — 678. 1. XII. 52. 10.000



Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000299701